

УДК 532.66.537

СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ
В ПЛОСКОМ КАПИЛЛЯРЕ*Жарких Н. И., Духин С. С.*

Основными характеристиками строения двойного электрического слоя в плоской щели являются функция связи заряда стенки с ее потенциалом ψ_s и потенциал в центре щели. Для простейшей модели (1—1-валентный электролит, одинаковые заряды на стенках) в работе проанализированы возможности получения аналитических выражений для указанных зависимостей на основе предположений $\kappa h \gg 1$; $\kappa h \ll 1$; $|F\psi_s/RT| \ll 1$ (κ — обратный дебаевский радиус, h — полуширина щели). Даны первое и второе приближения по каждому из этих неравенств и формулы, имеющие место при одновременном выполнении двух неравенств (например, $\kappa h \ll 1$ и $|F\psi_s/RT| \ll 1$), всего имеется 14 явных формул и приведена схема расположения областей их применимости на плоскости ψ_s — κh .

Количественная теория двойного электрического слоя (ДС) продолжает интенсивно развиваться ввиду ее большого значения для проблем устойчивости коллоидов [1], неравновесных электроповерхностных явлений [2], мембранных процессов [3], электротехнологии дисперсных систем [4]. Для этих приложений рассмотрение ДС, формирующегося вблизи бесконечной плоской границы раздела сред, оказывается недостаточным. Простейшей модельной системой, пригодной для разнообразных изысканий, является ДС, формируемый в плоскопараллельной однородно заряженной щели. Результаты, полученные для этой модели с помощью метода Дерягина [5], могут быть применены для расчета электростатического взаимодействия коллоидных частиц. Плоскопараллельный капилляр является простейшей моделью поры и часто рассматривается в теории неравновесных электроповерхностных явлений [6]. Модель плоского капилляра может служить основой для количественного анализа влияния перекрытия ДС на связывание противоионов [7]. Однако несмотря на важность проблемы строения ДС в плоском капилляре [8], до сих пор не были выявлены все предельные случаи, в которых возможно получение асимптотических решений, не систематизированы приближенные методы, используемые в этой задаче. Цель данной работы — восполнить этот пробел.

Чтобы не усложнять выявление основных закономерностей строения ДС, рассмотрим случай бинарного одно-одновалентного электролита. Обобщение полученных результатов на случай произвольного симметричного электролита может быть проведено элементарно (заменой переменных). Для обобщения на случай несимметричного электролита полезно воспользоваться работой [9].

Функция связи заряда с потенциалом и значение потенциала в центре плоской щели являются важнейшими параметрами, определяющими электростатическую компоненту расклинивающего давления [10]. Знание этих величин позволяет вычислять свободную энергию ДС [11] и ее изменение по мере изменения ширины щели.

Математическая формулировка задачи о двойном слое. Уравнение Пуассона — Больцмана, описывающее строение равновесного ДС, имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \operatorname{sh} \Psi \quad (1.1)$$

где Ψ — безразмерный потенциал ДС (измеренный в единицах RT/F); $\kappa = (8\pi F^2 C_0 / \epsilon RT)$ — обратный дебаевский радиус; C_0 — концентрация электролита в растворе, равновесном с ДС.

Одно из граничных условий следует из соображений симметрии задачи и имеет универсальный характер: напряженность поля в центре зазора должна быть равна нулю:

$$\left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad (1.2)$$

Потенциал в центре зазора неизвестен и является важнейшим искомым параметром, так что для него приняты различные стандартные обозначения, например $\Psi_d = \Psi|_{x=0}$.

Второе граничное условие задается на поверхности щели и имеет различный вид в зависимости от механизма формирования ДС. В подавляющем большинстве работ считают заданной величиной либо потенциал поверхности Ψ_s , либо ее плотность заряда σ_s . Следует отметить, что эта формулировка задачи обсуждалась в [12], а ее точное решение было дано еще в 1948 г. [13]. Одна из важнейших задач, связанных с решением уравнения Пуассона — Больцмана, состоит в том, чтобы установить связь между зарядом и потенциалом поверхности.

Эта зависимость установлена в самом общем, но неявном виде на основе уравнения электростатики, связывающего поверхностную плотность заряда с величиной напряженности электрического поля у поверхности. Если можно не учитывать проникновение электрического поля внутрь частиц, поверхности которых образуют щель (это проникновение рассматривается в [14, 15]), то уравнение электростатики примет вид

$$4\pi\sigma_s = \frac{\epsilon RT}{F} \left. \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right|_{x=h} \quad (1.3)$$

Уравнение (1.1) совместно с краевыми условиями и соотношение (1.3) позволяют однозначно установить связь заряда поверхности с ее потенциалом. Она была уже установлена ранее на основе точного решения [13], но в неявном виде, весьма неудобном для использования (см. Приложение 1).

Система параметров задачи. Чтобы систематизировать все множество параметров, характеризующих нашу задачу, их прежде всего необходимо привести к безразмерному виду. Координату x естественно измерять или в единицах полуширины щели h

$$y = x/h$$

или в единицах дебаевского радиуса

$$z = \kappa x$$

Важным параметром задачи является отношение этих линейных размеров κh . Естественной единицей измерения потенциала является комбинация RT/F , равная ~ 25 мВ. Естественной единицей измерения плотности поверхностного заряда является заряд, образовавшийся при оседании на поверхность всех катионов из слоя некоторой толщины. Если в качестве единицы длины взять κ^{-1} , то безразмерный заряд σ_1 выражается формулой

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_s}{FC_0 \kappa^{-1}} \quad (2.1)$$

Если же за единицу длины взять h , то безразмерный заряд

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_s}{FC_0 h} = \frac{\sigma_1}{\kappa h} \quad (2.2)$$

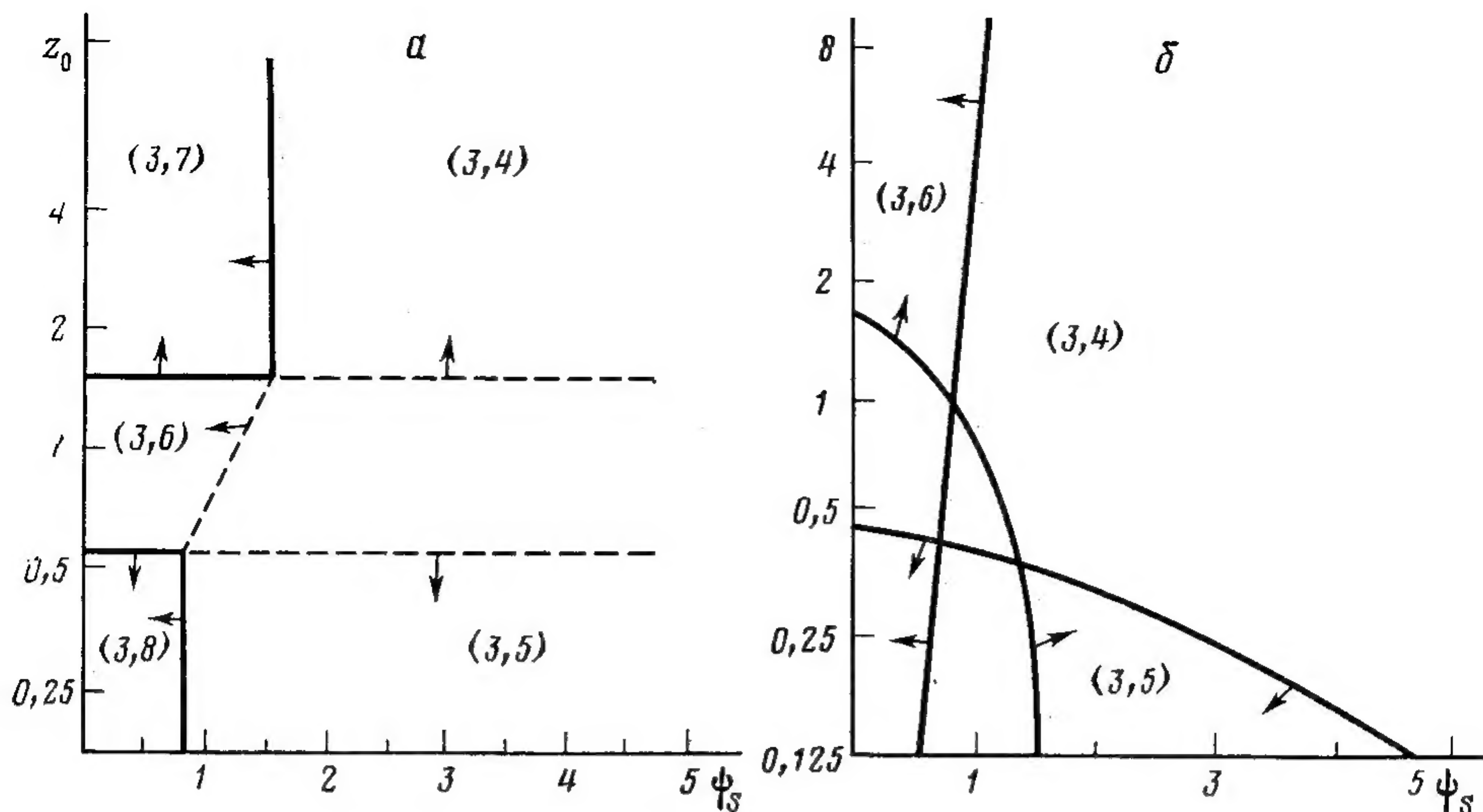


Рис. 1. Области применимости основных предельных формул (3.4)—(3.6), полученные из условия взаимного согласия (а) и из условия малости поправок второго приближения (б)

Кроме заряда σ_1 (или σ_2) и величины κh в задачу входят потенциал стенки Ψ_s , потенциал в центре зазора Ψ_d и разность этих величин $\Delta\Psi$

$$\Delta\Psi = \Psi_s - \Psi_d \quad (2.3)$$

Каждая из этих шести величин может быть мала или велика по сравнению с единицей, и в принципе в каждом из этих предельных случаев можно ожидать упрощения общего решения.

Не все из перечисленных параметров являются независимыми: распределение потенциала полностью определяется заданием двух параметров, а остальные можно выразить через них. В качестве исходной пары параметров можно взять любые две величины, но для расчетов удобнее всего исходить из потенциала Ψ_s и относительной ширины щели $z_0 = \kappa h$.

Основные предельные случаи. К числу основных предельных случаев мы будем относить ситуации, когда выполняется одно из неравенств

$$z_0 \gg 1 \quad (3.1)$$

$$z_0 \ll 1 \quad (3.2)$$

$$|\Psi_s| \ll 1 \quad (3.3)$$

Неравенство (3.1) соответствует очень тонким ДС, когда их перекрытием можно пренебречь, (3.2) — очень толстым ДС, когда их перекрытие настолько сильно, что потенциал ДС почти однороден и фиксированный заряд стенок можно считать равномерно распределенным по объему щели (гомогенное, или доннановское приближение). Неравенство (3.3) соответствует слабозаряженным поверхностям, когда возможна линеаризация уравнения (1.1) (дебаевское приближение). Рис. 1, а показывает соотношение между этими случаями. В каждом из них можно получить простые формулы для $\sigma_1(\Psi_s, z_0)$, $\Psi_s(\sigma_1, z_0)$ и Ψ_d .

При условии (3.1) имеют место формулы

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= 4\text{sh}(\Psi_s/2); \quad \Psi_s = 2\text{arsh}(\sigma_1/4); \\ \Psi_d &= 0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

При условии (3.2)

$$\sigma_2 = 2\text{sh}\Psi_s; \quad \Psi_s = \text{arsh}(\sigma_2/2); \quad \Psi_d = \Psi_s; \quad (3.5)$$

При условии (3.3)

$$\sigma_1 = 2\Psi_s \operatorname{th} z_0; \Psi_s = \frac{\sigma_1}{2} \operatorname{cth} z_0; \Psi_d = \Psi_s / \operatorname{ch} z_0 \quad (3.6)$$

Замечательным свойством формул (3.4) — (3.6) является равномерная сходимость даваемых ими приближений при всех значениях входящих в них параметров (разумеется, если эти последние совместимы с условиями (3.1) — (3.3) соответственно).

При одновременном выполнении (3.3) и одного из условий (3.1), (3.2) справедливы следующие формулы: при условиях (3.1) и (3.3)

$$\sigma_1 = 2\Psi_s; \Psi_s = \sigma_1 / S; \Psi_d = 0 \quad (3.7)$$

при условиях (3.2) и (3.3)

$$\sigma_2 = 2\Psi_s; \Psi_s = \sigma_2 / 2; \Psi_d = \Psi_s \quad (3.8)$$

Пределы (3.7) и (3.8) могут быть получены как из (3.6), так и из (3.4), (3.5) — результаты при этом совпадают, что является взаимным доказательством правильности (3.4), (3.5).

Границы применимости основных предельных формул. Чтобы конкретизировать условия (3.1) — (3.3), при которых справедливы формулы (3.4) — (3.6), необходимо получить поправки к последним, основываясь на неравенствах (3.1) — (3.3). Прежде чем получать такие поправки, оценим эти пределы из условий взаимной проверки: например, при выполнении (3.7) можно оценить, как хорошо работает дебаевское приближение в тонком ДС и, наоборот, как хорошо работает приближение тонкого ДС для малых Ψ_s и т. д. При условии (3.3) формулы (3.4) справедливы до

$$z_0 \geq 1,5 \quad (4.1)$$

а формулы (3.5) — до

$$z_0 \leq 0,55 \quad (4.2)$$

При условии (3.1) формулы (3.6) справедливы до

$$|\Psi_s| \leq 1,55 \quad (4.3)$$

а при условии (3.2) — до

$$|\Psi_s| \leq 0,77 \quad (4.4)$$

Неравенства (4.1) — (4.3) обеспечивают относительную погрешность соответствующих формул 10%. Эти пределы нанесены на рис. 1 сплошными линиями. Сопоставление (4.3) и (4.4) позволяет предположить, что при произвольных z_0 предел применимости дебаевского приближения лежит между значениями (4.3) и (4.4) и может быть интерполирован, например, гиперболическим тангенсом:

$$|\Psi_s| \leq 0,77 + 0,78 \operatorname{th} z_0 \quad (4.5)$$

Следует понимать, что оценки (4.1) — (4.4) получены для функций связи заряда с потенциалом и не гарантируют 10%-ной погрешности других величин. Например, если по (3.4) $\Psi_d = 0$, то условие (4.1) отнюдь не означает, что $\Psi_d = 0$ вплоть до указанного предела: при $z_0 \sim 2\Psi_d$ конечно и относительная погрешность формул (3.4) в этом смысле бесконечна. Если нас интересует само значение Ψ_d , то нельзя пользоваться (3.4); если же нас интересует само $\Delta\Psi$, то нельзя пользоваться (4.5) и нужно использовать уточненные формулы.

Поправки к основным предельным формулам. Условие (3.1) позволяет уточнить формулы (3.4) так:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= 4 \operatorname{sh} \frac{\Psi_s}{2} (1 - 2 \exp(-2z_0) / \operatorname{ch}^4(\Psi_s/4)) \\ \Psi_s &= 2 \operatorname{arsh} \frac{\sigma_1}{4} + \frac{4 \sigma_1 \exp(-2z_0)}{\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma_1^2}{4}\right) \left(1 + \sqrt{1 + \left(\frac{\sigma_1^2}{4}\right)^2}\right)}} \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$\Psi_d = 8 \operatorname{th}(\Psi_s/4) \exp(-z_0)$$

(см. Приложение 2).

Условие (3.2) позволяет уточнить формулы (3.5) так:

$$\begin{aligned}\sigma_2 &= 2 \operatorname{sh} \Psi_s \left(1 - \frac{z_0^2}{3} \operatorname{ch} \Psi_s \right) \\ \Psi_s &= \operatorname{arsh} \frac{\sigma_2}{2} + \frac{z_0^2 \sigma_2}{6} \left(1 + \frac{z_0^2 \sigma_2^2}{12 \sqrt{1 + \frac{\sigma_2^2}{4}}} \right) \\ \Psi_d &= \Psi_s - \frac{z_0^2 \operatorname{sh} \Psi_s}{2} = \Psi_s - \frac{\sigma_2 z_0^2}{4}\end{aligned}\quad (5.2)$$

(см. Приложение 3).

Условие (3.3) позволяет уточнить формулы (3.6) так:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= 2 \Psi_s \operatorname{th} z_0 + \frac{\Psi_s^3}{12} \left(\operatorname{th} z_0 + \frac{3}{2} \frac{\operatorname{th} z_0}{\operatorname{ch}^2 z_0} + \frac{3}{2} \frac{z_0}{\operatorname{ch}^4 z_0} \right) \\ \Psi_s &= \frac{\sigma_1}{2} \operatorname{cth} z_0 - \frac{\sigma_1^3 \operatorname{cth}^4 z_0}{192} \left(\operatorname{th} z_0 + \frac{3}{2} \frac{\operatorname{th} z_0}{\operatorname{ch}^2 z_0} + \frac{3 z_0}{2 \operatorname{ch}^4 z_0} \right) \\ \Psi_d &= \frac{\Psi_s}{\operatorname{ch} z_0} - \frac{\Psi_s^3}{6 \operatorname{ch} z_0} \left(\frac{\operatorname{sh}^2 z_0}{8} + \frac{3}{8} z_0 \operatorname{th} z_0 \right)\end{aligned}\quad (5.3)$$

(см. Приложение 4).

Приближения, выражаемые формулами (5.1)–(5.3), мы будем называть суперпозиционным (слабого перекрытия ДС), квазигомогенным (квазидебаевским) и Ла-Мера — Гронвелла — Сандведа (ЛГС) соответственно.

Характерным отличием формул (5.1) и (5.2) от (3.4), (3.5) является возможность расчета величины Ψ_d и $\Delta\Psi$ соответственно, необходимых для вычисления расклинивающего давления. Поэтому если для связи заряда с потенциалом формулы (5.1), (5.2) являются вторым приближением, то для Ψ_d — первым. (Это определяет и двойкий характер понятия «точность приближения» — она существенно различна по отношению к различным величинам.)

Пределы применимости уточненных формул. Рассмотрим точность формул (5.1) — (5.3) по отношению к связи заряда с потенциалом (рис. 1, б). Сравнивая поправки (5.1)–(5.3) с исходными формулами (3.4) — (3.6), можно получить пределы применимости последних не из условия взаимного согласия разных приближений, а в собственных рамках подхода. Кроме того, требования взаимного согласия позволяют получить ряд оценок типа (4.1) — (4.4) для самих уточненных формул.

Формулы (5.1) переходят в (3.4) при условии

$$\frac{2 \exp(-2z_0)}{\operatorname{ch}^4(\Psi_s/4)} \ll 1 \quad (6.1)$$

которое при $\Psi_s \rightarrow 0$ приводит к ограничению

$$z_0 \geq 1,5 \quad (6.2)$$

а при высоких Ψ_s еще более смягчается (см. рис. 1, б). Последнее представляется естественным, поскольку в сильнозаряженном ДС основное падение потенциала происходит в непосредственной близости поверхности — области, в которой поведение потенциала при слабом перекрытии ДС изменяется мало. Подчеркнем, что совпадение численных значений (6.2) и (4.1) является случайным, так как получены они разными методами.

Формулы (5.2) переходят в (3.5) при условии

$$\frac{z_0^2 \operatorname{sh} \Psi_S}{2\Psi_S} \ll 1 \quad (6.3)$$

которое при $\Psi_S \rightarrow 0$ дает ограничение

$$z_0 \leq 0,45 \quad (6.4)$$

а при более высоких Ψ_S становится более жестким. Это также понятно в силу изложенного выше рассуждения: предел (3.5) соответствует ситуации, когда перекрываются внутренние области ДС, толщина которых резко падает с ростом Ψ_S .

Формулы (5.3) переходят в (3.6) при условии

$$\frac{\Psi_S^2}{8} \left(1 + \frac{3}{2\operatorname{ch}^2 z_0} + \frac{3z_0}{2\operatorname{sh} z_0 \operatorname{ch}^3 z_0} \right) \ll 1 \quad (6.5)$$

которое при $z_0 \rightarrow 0$ дает

$$|\Psi_S| \leq 0,57 \quad (6.6)$$

а при $z_0 \rightarrow \infty$

$$|\Psi_S| \leq 0,9 \quad (6.7)$$

которые жестче ограничений (4.3) и (4.4) соответственно.

Сравнивая оценки (6.1) — (6.7) с оценками (4.1) — (4.4), можно заключить, что оценки из условия взаимного согласия в общем завышают пределы применимости формул (3.4) — (3.6).

Рассмотрим теперь вопрос о взаимном согласии формул (5.1) — (5.3). При одновременном выполнении (3.1) и (3.3) формулы (5.1) и (5.3) переходят в

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= 2\Psi_S (1 - 2\exp(-2z_0)) + \frac{\Psi_S^3}{12} (1 + 4\exp(-2z_0)) \\ \Psi_S &= \frac{\sigma_1}{2} (1 + 2\exp(-2z_0)) - \frac{\sigma_1^3}{192} (1 + 12\exp(-2z_0)) \\ \Psi_d &= \left(2\Psi_S - \frac{\Psi_S^3}{24} \right) \exp(-z_0) \end{aligned} \quad (6.8)$$

При одновременном выполнении (3.2) и (3.3) формулы (5.2) и (5.3) переходят в

$$\begin{aligned} \sigma_2 &= 2\Psi_S \left(1 - \frac{z_0^2}{3} \right) + \frac{\Psi_S^3}{3} \left(1 - \frac{4z_0^2}{3} \right) \\ \Psi_S &= \frac{\sigma_2}{2} \left(1 + \frac{z_0^2}{3} \right) - \frac{\sigma_2^3}{48} \\ \Psi_d &= \Psi_S \left(1 - \frac{z_0^2}{2} \right) - \frac{\Psi_S^3 z_0^2}{12} \end{aligned} \quad (6.9)$$

Формулы (6.8) и (6.9) дают уточнения формул (3.7) и (3.8) соответственно. При усилении неравенств (3.1) — (3.3) формулы (6.8), (6.9) допускают дальнейшее упрощение: при $z_0 \rightarrow \infty$ (6.8) переходит в

$$\sigma_1 = 2\Psi_S + \Psi_S^3/12; \quad \Psi_S = \frac{\sigma_1}{2} - \frac{\sigma_1^3}{192}; \quad \Psi_d = 0 \quad (6.10)$$

При $\Psi_S \rightarrow 0$ (6.8) переходит в

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= 2\Psi_S (1 - 2\exp(-2z_0)) \\ \Psi_S &= \frac{\sigma_1}{2} (1 + 2\exp(-2z_0)) \\ \Psi_d &= 2\Psi_S \exp(-2z_0) \end{aligned} \quad (6.11)$$

при $z_0 \rightarrow 0$ (6.9) переходит в

$$\begin{aligned}\sigma_2 &= 2\Psi_S + \Psi_S^2/3 \\ \Psi_S &= \frac{\sigma_2}{2} - \frac{\sigma_2^3}{48} \\ \Psi_d &= \Psi_S\end{aligned}\quad (6.12)$$

при $\Psi_S \rightarrow 0$ (6.9) переходит в

$$\begin{aligned}\sigma_2 &= 2\Psi_S \left(1 - \frac{z_0^2}{3}\right) \\ \Psi_S &= \frac{\sigma_2}{2} \left(1 + \frac{z_0^2}{3}\right) \\ \Psi_d &= \Psi_S \left(1 - \frac{z_0^2}{2}\right)\end{aligned}\quad (6.13)$$

Чтобы наглядно представить себе ситуации, при которых возможно использование приведенных выше формул, обратимся к рис. 2, на котором в идеализированном виде показаны границы применимости основных приближений (сплошные линии) и уточнений их (пунктирные линии). Каждое из этих приближений справедливо в некоторой полосе значений z_0 и Ψ_S . Всего имеется 6 полос, образующих при пересечении 8 областей, в которых выполняются сразу два неравенства и возможно дополнительное упрощение формул. В общей сложности, таким образом, имеется 14 приближенных формул, которые описаны выше (3.4) — (3.8), (5.1) — (5.3), (6.8) — (6.13).

Задавшись определенной величиной погрешности, можно детализировать условные границы рис. 2, подобно тому, как это сделано на рис. 1 и 2. Ясно, что чем выше допустимая погрешность, тем больше будет каждая из областей рис. 2, при этом некоторые области могут перекрываться. Область, в которой отсутствуют приближенные формулы, будет при этом сокращаться и может исчезнуть совсем (в этом случае, сравнивая некоторые из приведенных выше разложений, можно получить приближенные формулы для любых значений параметров).

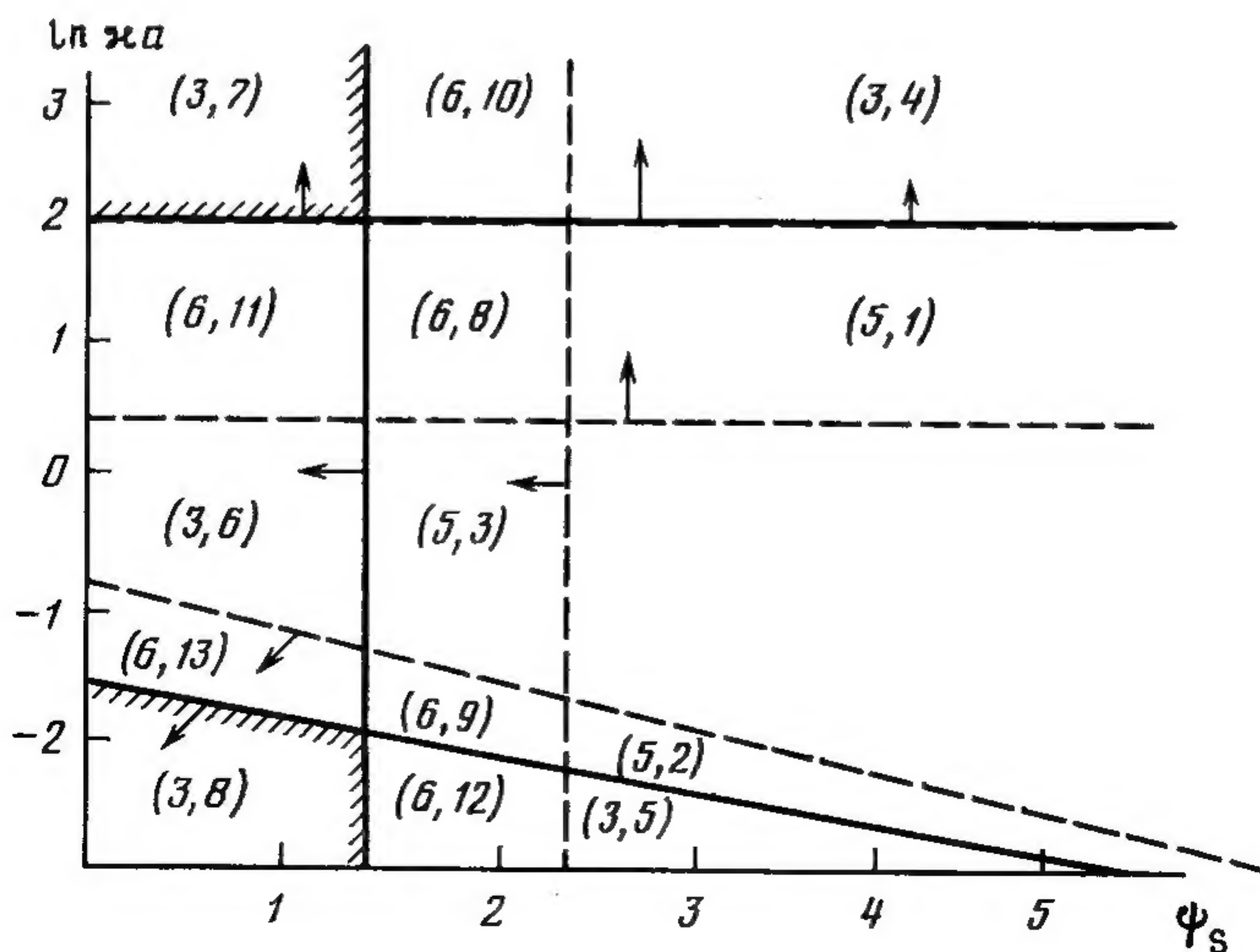


Рис. 2. Схема расположения областей применимости основных и уточненных формул

Точное решение уравнения Пуассона — Больцмана в плоской щели. Краевая задача (1.1) — (1.3) допускает точное решение [12], которое позволяет выразить связь заряда с потенциалом в неявном виде

$$\sigma_1^2/8 = \operatorname{ch} \Psi_S - \operatorname{ch} \Psi_d \quad (7.1)$$

$$z_0^2 = mF^2 (\varphi/m) \quad (7.2)$$

где

$$m = 2/(1 + \operatorname{ch} \Psi_d) = 2/(1 + \operatorname{ch} \Psi_S - \sigma_1^2/8) \quad (7.3)$$

— параметр, а

$$\varphi = \arcsin \left(\frac{\operatorname{ch} \Psi_S - \operatorname{ch} \Psi_d}{\operatorname{ch} \Psi_S - 1} \right)^{1/2} = \arcsin \frac{|\sigma_1|}{\sqrt{8(\operatorname{ch} \Psi_S - 1)}} \quad (7.4)$$

— амплитуда неполного эллиптического интеграла $F(\varphi/m)$.

Приложение 2

Приближение суперпозиции. Чтобы получить из точных формул (7.1) — (7.4) явные приближенные формулы (5.1), предположим, что

$$|\Psi_d| \ll 1 \quad (8.1)$$

(Это справедливо при достаточно больших z_0 .) Тогда параметр (7.3) близок к 1, а амплитуда (7.4) — к $\pi/2$; воспользовавшись вторым обстоятельством, применим формулу [16, П. 17.4.13]:

$$F(\varphi/m) = K(m) - F(\mu/m) \quad (8.2)$$

где

$$\mu = \arctg \left(\frac{\operatorname{ctg} \varphi}{(1-m)^{1/2}} \right)$$

Из условия (8.1) следует

$$\begin{aligned} m &\approx 1 - \Psi_d^2/4 \\ m_1 &\equiv 1 - m \approx \Psi_d^2/4 \\ \sin \varphi &\approx 1 \\ \cos \varphi &\approx \Psi_d/[2(\operatorname{ch} \Psi_S - 1)]^{1/2} \\ \mu &\approx \arctg[2/(\operatorname{ch} \Psi_S - 1)]^{1/2} \end{aligned} \quad (8.3)$$

Чтобы получить приближенные формулы для каждого из членов в правой части (8.2), воспользуемся тем, что при $m \rightarrow 1$ [17, с. 112]

$$K(m) = \frac{1}{2} \ln \frac{16}{m_1} + m_1 \left(\frac{1}{8} \ln \frac{16}{m_1} - \frac{1}{4} \right) + \dots \quad (8.4)$$

$$\begin{aligned} F(\mu/m) &= \int_0^t \frac{ds}{[(1-s^2)(1-ms^2)]^{1/2}} \approx \int_0^t \frac{ds}{(1-s^2)} \left(1 - \frac{m_1 s^2}{2(1-s^2)} \right) = \\ &= -\frac{1}{2} \ln \left| \frac{t-1}{t+1} \right| - \frac{m_1}{2} \left[-\frac{t}{2(t^2-1)} + \frac{1}{4} \ln \left| \frac{t-1}{t+1} \right| \right] \end{aligned} \quad (8.5)$$

где

$$t = \sin \mu = (\operatorname{ch}(\Psi_S/2))^{-1}$$

Подставив (8.2) — (8.5) в (7.1) — (7.4), получим

$$z_0 = \frac{1}{2} \ln \frac{64}{\Psi_d^2} + \frac{1}{2} \ln \left[\operatorname{th} \left(\frac{\Psi_S}{4} \right) \right] \quad (8.6)$$

откуда непосредственно следует (5.1).

Можно попытаться усовершенствовать разложение (5.1), заменив условие (8.1) на более слабое условие

$$\operatorname{ch} \Psi_d \ll \operatorname{ch} \Psi_S \quad (8.7)$$

Но это предположение не позволяет получить аналитическое решение в явном виде.

Приложение 3

Квазидебавское приближение. Чтобы получить из (7.1) — (7.4) формулы (5.2), предположим, что

$$|\Delta \Psi| \ll 1 \quad (9.1)$$

(это справедливо при достаточно малых z_0). Тогда величины $|\sigma_1|$ и φ малы и можно записать

$$F(\varphi/m) \approx \varphi + \frac{m\varphi^3}{6} \quad (9.2)$$

Подставив (9.2) в (7.2), получим

$$z_0^2 = m\varphi^3 \left(1 + \frac{m\varphi^2}{3} \right) \quad (9.3)$$

$$m \approx \frac{2}{1 + \operatorname{ch} \Psi_S} \left(1 + \frac{\sigma_1^2}{8 (\operatorname{ch} \Psi_S + 1)} \right) \quad (9.4)$$

$$\varphi = \frac{|\sigma_1|}{[8 (\operatorname{ch} \Psi_S - 1)]^{1/2}} \left(1 + \frac{\sigma_1^2}{48 (\operatorname{ch} \Psi_S - 1)} \right) \quad (9.5)$$

Поскольку при условии (9.1)

$$\Delta \Psi \approx \frac{\sigma_1^2}{8 \operatorname{sh} \Psi_S}$$

то малость $|\Delta \Psi|$ означает и малость $|\sigma_1|$; подставив (9.4) и (9.5) в (9.3) и воспользовавшись этим обстоятельством, получим (5.2).

Приложение 4

Приближение Ла-Мера — Гранвелла — Сандведа. Это приближение проще получить не из точного решения (7.1) — (7.4), а непосредственно из уравнения (1.1), которое в рассматриваемом приближении принимает вид

$$\frac{d^2 \Psi}{dz^2} = \Psi + \frac{\Psi^3}{6} \quad (10.1)$$

Решение его будем искать в виде

$$\Psi = \Psi_S f_1(z) + \Psi_S^3 f_2(z)$$

тогда для f_1, f_2 получим уравнения

$$\frac{d^2 f_1}{dz^2} = f_1; \quad \frac{d^2 f_2}{dz^2} = f_2 + \frac{f_1^3}{6} \quad (10.2)$$

краевые условия для f_1, f_2 имеют вид

$$\begin{aligned} \left. \frac{df_1}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad \left. \frac{df_2}{dz} \right|_{z=0} = 0 \\ f_1|_{z=z_0} = 1 \quad f_2|_{z=z_0} = 0 \end{aligned} \quad (10.3)$$

Решение задачи (10.2), (10.3) следующее

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{\operatorname{ch} z}{\operatorname{ch} z_0} \\ f_2 &= -\frac{\operatorname{ch} z}{6 \operatorname{ch}^4 z_0} \int_0^{z_0} \operatorname{ch}^3 t \operatorname{sh}(z_0 - t) dt + \frac{1}{6 \operatorname{ch}^3 z_0} \int_0^z \operatorname{ch}^3 t \operatorname{sh}(z - t) dt \end{aligned} \quad (10.4)$$

Откуда следует (5.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В. Успехи химии, 1979, т. 48, № 7, с. 675.
2. Derjaguin B. V., Dukhin S. S., Shilov V. N. Adv. Colloid Interface Sci., 1980, v. 13, p. 153.
3. Derjaguin B. V., Churaev N. V., Martynov G. A. J. Colloid. Interface Sci., 1980, v. 75, № 2, 419.
4. Духин С. С., Эстрела-Льонис В. Р., Жолковский Э. К. Электроповерхностные явления и электрофильтрация. Киев: Наук. думка, 1984, с. 288.
5. Derjaguin B. V. Kolloid-Z., 1934, В. 69, № 2, S. 155.
6. Чураев Н. В., Дерягин Б. В. Докл. АН СССР, 1966, т. 169, № 2, с. 369.
7. Healy T. W., Chan D., White L. R. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 1207.

8. *Devereux D. F., de Bruin P. L.* Interaction of Plane Parallel Double Layers, Massachusetts Institute of Technology, The MIT Press, 1963.
9. *Муллер В. М.* Коллоид. журн., 1976, т. 38, № 4, с. 704.
10. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В.* Коллоид. журн., 1976, т. 38, № 3, с. 438.
11. *Суллер В. М.* В сб.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974, с. 245.
12. *Муллер В. М.* В сб.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967, с. 272.
13. *Verwey E. J. W., Overbeek J. Th. G.* Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. N. Y.—Amsterdam: Elsevier Publ., 1948, p. 148.
14. *Шилов В. Н.* Коллоид. журн., 1972, т. 34, № 1, с. 147.
15. *Шилов В. Н.* Коллоид. журн., 1972, т. 37, № 6, с. 1143.
16. Справочник по специальным функциям/Под ред. Абрамовица М. А., Стиган И. М.: Наука, 1979. 832 с.
17. *Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф.* Специальные функции: формулы, графики, таблицы. М.: Наука, 1977. 343 с.

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР
Киев

Поступила в редакцию
10.XII.1985

STRUCTURE OF AN ELECTRIC DOUBLE LAYER IN A FLAT CAPILLARY

Zharkyykh N. I., Dukhin S. S.

Summary

A function of the relationship between a wall charge with its potential ψ_s and the potential at the slit centre are the main characteristics of the structure of a double electric layer in a flat slit. For the simplest model (e. g. I—I-valence electrolyte, and equal charges on walls) the possibilities for obtaining analytic expressions for the aforesaid dependences have been analyzed on the basis of the following suppositions: $\kappa h \gg 1$; $\kappa h \ll 1$; $|F\psi_s/RT| \ll 1$ (where κ is the inverse Debye radius; h the slit half-width). These inequalities yield the first and second approximations and formulas holding with the simultaneous fulfilling of two inequalities (for instance, $\kappa h \ll 1$ and $|F\psi_s/RT| \ll 1$). In total, there are derived 14 explicit formulas. Presented is a diagram showing the arrangement of the fields of their applicability on a ψ_s — κh plane.